

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-346833

(43)Date of publication of application : 02.12.1992

(51)Int.Cl.

B01J 20/26
A01N 25/00
A61K 7/00
A61K 7/48
A61K 47/32
C09K 17/00
// A47K 11/06

(21)Application number : 03-116240

(22)Date of filing : 21.05.1991

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(72)Inventor : AIZAWA TOSHIYUKI
NAKAMURA HITOSHI
YOSHIMURA KAZUHIITO

(54) LIQUID ADSORBENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an adsorbent having high water absorption in a liquid coexisting ions of metal salt, amine, carboxylic acid, etc., in the system by using cross-linked N-vinylcarboxylic acid amide resin as the essential component prepared by cross-linking a homopolymer having specified recurring units or a copolymer having two kinds of recurring units.

CONSTITUTION: The liquid adsorbent essentially consists of cross-linked N- vinylcarboxylic acid amide resin prepared by cross-linking the main chain of a homopolymer of recurring units expressed by formula I, or a copolymer of two kinds of recurring units expressed by formulae I and II. In these formulae, R¹, R², and R³ are independently H or CH₃, X is -COOY (Y=H, alkali metal and the like), -COONHZ (Z=H, dialkylamino group, etc.), X is cyano group, 2-ketopyrrolidinyl group, etc., M is H, ammonium group, etc., and P is 0 or 1. This adsorbent is chemically stable and excellent in light resistance, and shows high water absorption in a liquid, especially such liquid with coexistence of ions of metal salt, amine, carboxylic acid, etc., in the system.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-346833

(43) 公開日 平成4年(1992)12月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 20/26		D 8516-4G		
A 0 1 N 25/00	1 0 1	6742-4H		
A 6 1 K 7/00		J 7327-4C		
7/48		9051-4C		
47/32		C 7329-4C		

審査請求 未請求 請求項の数7(全19頁) 最終頁に続く

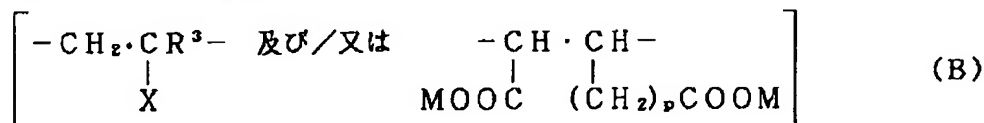
(21) 出願番号	特願平3-116240	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成3年(1991)5月21日	(72) 発明者	相沢 利行 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	中村 仁至 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内
		(72) 発明者	吉村 和仁 大分県大分市大字中の洲2 昭和電工株式会社大分研究所内
		(74) 代理人	弁理士 青木 朗 (外3名)

(54) 【発明の名称】 液体吸収剤

(57) 【要約】 (修正有)

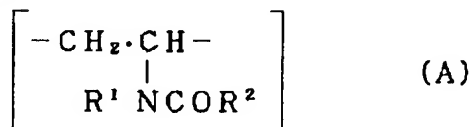
【目的】 金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンの共存する液体（電解質溶液）に対する吸収能力に優れ、化学的安定性が良好で、更に、水系のみならずアルコールや他の有機溶媒に対しても吸収能を有し、また、液体の吸収により形成されるゲルの密着性が良く、吸収された水の植物等による再利用性に於いても優れた性能を有する液体吸収剤を開発する。

【構成】 下記的一般式(A) の繰返し単位からなるホモ*



例えば、(A) 成分にN-ビニルホルムアミド、(B) 成分にアクリル酸、メタアクリル酸、又はそれらのアル

*ポリマー又は一般式(A)と一般式(B)の繰返し単位を含むコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする液体吸収剤；

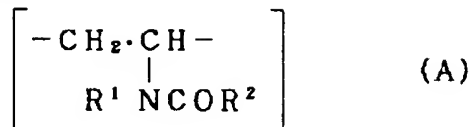


カリ塩。

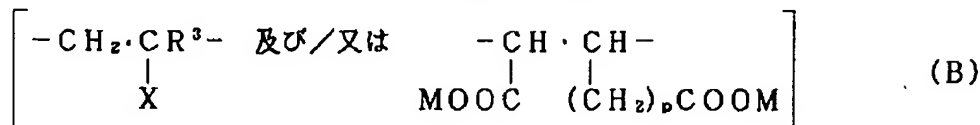
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(A)の繰返し単位からなるホモポリマー又は一般式(A)と一般式(B)の繰返し単位を含むコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする液体吸収剤；

* 【化1】



* 【化2】



【式中、R¹、R²及びR³は夫々独立に水素原子又はメチル基を示し、Xは基-CO₂Y(式中、Yは水素原子、アルカリ金属、C₁～C₆のアルキル基又は水酸基、ジアルキルアミノ基若しくは第4級アンモニウム基で置換された低級アルキル基を示す)、基-CONHZ(式中、Zは水素原子又はジアルキルアミノ基、第4級アンモニウム基、スルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基を示す)、シアノ基、2-ケトピロリジニル基、低級アルコキシ基、低級アシル基、低級アシルオキシ基又はスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基を示すが、R³がメチル基のとき、Xはシアノ基、2-ケトピロリジニル基、低級アルコキシ基、低級アシル基、低級アシルオキシ基及びスルホン酸若しくはその塩で置換された低級アルキル基ではなく、また、Mは水素原子、アンモニウム基又はアルカリ金属を示し、pは0又は1を示す】。

【請求項2】 主鎖中の成分(A)と成分(B)とのモル比が50～100：50～0、平均重合度が100～500,000、架橋密度が1/10～1/500,000の範囲である請求項1に記載の液体吸収剤。

【請求項3】 溶媒極性パラメータE_t：値が45以上の単一有機溶媒又はE_t：値が53以上の混合有機溶媒の吸収剤である請求項1に記載の液体吸収剤。

【請求項4】 植生地用又は人工増地の保(給)水剤としての請求項1に記載の液体吸収剤。

【請求項5】 衛生用品用の液体吸収剤としての請求項1に記載の液体吸収剤。

【請求項6】 コンクリート養生、セメント改質剤、吸湿剤等のカルシウム分を含む水の吸収剤としての請求項1に記載の液体吸収剤。

【請求項7】 金属塩溶液の分散剤(金属化合物との複合体形成剤)としての請求項1に記載の液体吸収剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はN-ビニルカルボン酸アミド成分を含むホモ又はコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする水又は有機溶媒に対する液体吸収剤に関する。更に詳しくは、本発明は化学的に安定で、水及びアルコール等の有機溶媒に対して優れた吸収能を有し、特

に、系内に金属イオンや有機イオンが共存する液体に対する吸収率が良く、共存するイオンの影響を受けることが少なく、また、液体を吸収した結果、自らは膨潤、ゲル化して共存する液体系を非流動化、固化せしめると共に、徐放出性、密着性を示す等架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂の優れた特徴、機能を活かし、各種分野で幅広い用途を有する液体吸収剤に関する。

【0002】

【従来の技術】 吸水性樹脂は、その吸水性や保水性を利用して医療、サニタリー、食品工業、農芸、土木等の分野に広く使用されている。何れの場合も膨潤率が大きいことおよびゲル強度の高いことが求められている。

【0003】 従来公知の吸水性樹脂としては、例えばデンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリルもしくはアクリルアミド系共重合架橋体の加水分解物、ポリアクリル酸塩系架橋体等が挙げられる。しかし、これらの吸水性樹脂は、何れも高分子電解質系の架橋体であり、従って電解質を含まない水に対しては、優れた膨潤性能を示すものの、血液、尿、水性肥料、セメントスラリー等の電解質を多量に含む水性液体に対しては著しく低い膨潤率しか示さない。

【0004】 この様な現象はイオンの存在下では架橋体の主鎖である高分子電解質の解離が抑えられるため鎖の広がりが小さくなった結果として現れると考えられている。更に多価金属イオンが存在する場合には更に主鎖カルボン酸を介してイオン架橋が起こり、必要以上に架橋密度の高い架橋重合体となることも膨潤率の低下の一因となる。

【0005】 この様な欠点を解決すべく、例えば特開昭61-97312号公報には、ヒドロキシエチルセルロースにアクリル酸系化合物等をグラフト重合させた後、加水分解することによりカルボキシル基を連鎖構造単位に含む吸水性樹脂を製造する方法が開示されている。これは高分子電解質主鎖に非イオン性の高分子を導入することによって耐イオン性の吸水性樹脂を得る方法であるが、主鎖の化学的安定性又は製造方法の簡便さの面から必ずしも満足すべき方法とは言い難い。

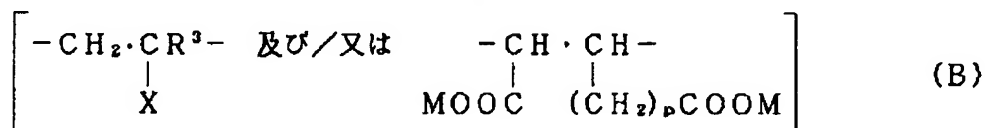
【0006】 また特開昭60-55011号公報には、(メタ)

アクリルアミド系化合物、(メタ)アクリル酸系化合物および末端にスルホン酸基を有する(メタ)アクリル系化合物の3種類の化合物をジビニル系化合物の存在下で重合することにより食塩水等の電解質水溶液吸収能の改善された吸水性樹脂の製造方法が開示されている。またN-ビニル化合物を含む水膨潤性架橋重合体が特開昭58-5305号公報に提案されているが何れも、イオン解離強度の比較的に強い解離基を導入して、電解質溶液に対して主鎖の広がりや抑えられることを避けようとしているために、実質的に(メタ)アクリルアミド又はN-ビニル化合物が主成分とはなっておらず、耐イオン性の高い吸水性樹脂を得るには至っていない。

【0007】更に、先に述べたように、これらは主鎖が高分子電解質であるために必然的に膨潤ゲル中には多量の電解質を含有しており、そのために、保水ゲルは農芸用等の補水材料としては必ずしも充分効果を発揮しているとは言えず、この分野でも高機能を示す材料が求められていた。同様に、これら補水材料はその使用状況から耐光性にも優れた性能が要求されるが、この点についても未だ充分な解決がなされていない。

【0008】また、従来の吸水性樹脂はその名の通り、水を吸収することによりゲル状物を形成するものであるが、これらの樹脂はアルコール等の有機溶媒には全く膨潤性を示さないため、その用途は吸水及び保水などの目的に限られていた。

【0009】



【0013】【式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は夫々独立に水素原子又はメチル基を示し、Xは基-COY(式中、Yは水素原子、アルカリ金属、 $C_1 \sim C_6$ のアルキル基又は水酸基、ジアルキルアミノ基若しくは第4級アンモニウム基で置換された低級アルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基)を示す)、基-CONHZ(式中、Zは水素原子又はジアルキルアミノ基、第4級アンモニウム基、スルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基)を示す)、シアノ基、2-ケトピロリジニル基、低級アルコキシ基(好ましくは $C_1 \sim C_4$ アルコキシ基)、低級アシル基(好ましくはアルキル基の炭素数が1~4のアシル基)、低級アシルオキシ基(好ましくはアルキル基の炭素数が1~4のアシルオキシ基)又はスルホン酸若しくはそのアルカリ金属塩で置換された低級アルキル基(好ましくは $C_1 \sim C_6$ アルキル基)を示すが、 R^3 がメチル基のとき、Xはシアノ基、2-ケトピロリジニル基、低級アルコキシ基、低級アシル基、低級アシルオキシ基及びスルホン酸若しくはその塩で置換された低級アルキル基ではなく、また、Mは水素原

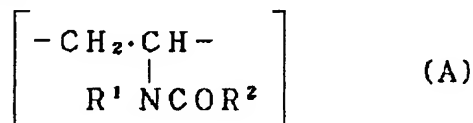
*【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリアクリル酸ソーダ架橋化合物に代表される従来公知の吸水性樹脂の有する欠点、特に、金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンの共存する液体(電解質溶液)に対しては吸収能力が著しく低下する点や天然高分子化合物又はその化学修飾物の難点である化学的安定性に欠ける点を改良し、更に、水系のみならずアルコールや他の有機溶媒に対しても吸収能を有し、また、液体の吸収により形成されるゲルの密着性が良く、吸収された水の植物等による再利用性に於いても優れた性能を有する液体吸収剤を開発することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、下記の一般式(A)の繰返し単位からなるホモポリマー又は一般式(A)と一般式(B)の繰返し単位を含むコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする液体吸収剤が提供される。

【0011】

【化3】



【0012】

*【化4】

子、アンモニウム基又はアルカリ金属を示し、pは0又は1を示す】。

【0014】好ましい樹脂は、主鎖中の成分(A)と成分(B)とのモル比が50~100:50~0、平均重合度が100~500,000であり、架橋密度が1/10~1/500,000である。

【0015】本発明によれば、化学的に安定で耐光性にも優れ、水及びアルコール等の有機溶媒に対して優れた吸収能を有し、特に、系内に金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンが共存する液体に対して高い吸水(有機溶媒)倍率を発揮し、その結果、自らは膨潤、ゲル化して共存する液体系を非流動化、固化せしめると共に徐放出性、密着性を示す等N-ビニルカルボン酸アミドを主成分とする幹ポリマーを架橋した樹脂の優れた特徴、機能を活かした各種分野で幅広い用途を有する液体吸収剤が提供される。

【0016】尚、本発明の液体吸収剤は、上記の如く基本的には水及び有機溶媒を吸収する機能が主体となるが、樹脂に吸収された水又は有機溶媒は外界の状況によっては放出され、この吸収-保持-放出という機能は可

5

逆的である故に、これらの液体について調節機能（例えば、水系を対象とした場合、吸（脱）水、保水、給水、水分調節等）を発揮する。しかも、本発明の樹脂は化学的に安定で耐光性にも優れているため、繰返し何度でも発現可能であると共に樹脂中に保持された水の植物等による再利用性も良く、発芽、発根、生育に対して悪影響を及ぼさない。

【0017】液体を吸収した樹脂はそれ自体は膨潤、ゲル化するが、樹脂が添加された系（液体）は全体として流動性が抑制され、最終的には非流動化、固形化する。従って、添加した系に対しては賦形性を有し、また、非流動化、固形化（賦形）された系は条件に応じて非常に柔軟な状態から或る程度の弾力性を有する成型物迄多様な状態をとることが出来、夫々の状態に応じて各種の機能が発揮される。例えば、比較的柔軟な状態では対象物に対して密着性を有し、シーリング性や或る種の粘着性を発揮し、また、弾力性を有する成型物では上記の保水性、給水性等の他に振動や衝撃を吸収し、吸音性を発揮したりする。

【0018】本発明の液体吸収剤は、更に、ゲル中に保持された成分の徐放出性や水の導電性、高比熱性（蓄熱性、保冷、保熱）等の性質も利用可能である。液状の有機化合物の吸収－保持－（徐）放出、非流動化という機能は前記の耐イオン性と共に本発明の吸収剤の大きな特徴の一つであり、従来の吸収剤に無い性能である。

【0019】これらの液体の吸収、放出及び調節機能や徐放出性、添加した系に対する流動性の低下、固形化、賦形性或いは外界に対する密着性、被覆性等の様々な機能は、謂わば、原因と結果、一連の互いに密接に関連する現象を様々な観点から見たもので、その基になる機能は液体の吸収－ゲル化である。従って、本発明に於いては液体吸収剤なる語は、単に液体を吸収するという面のみを狭義に解してはならず、上記の如く架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂の使用の結果（或いは付随して）もたらされる様々な機能、作用、現象をも意味するものである。

【0020】かかる様々な機能（基本的には水及び有機溶媒の吸収剤）はN-ビニルカルボン酸アミド成分を少なくとも50モル%以上含むホモ又はコポリマーの主鎖を架橋剤にて架橋してなる架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂の使用によってもたらされるが、前記一般式にて示される繰返し単位のA成分（N-ビニルカルボン酸アミド成分）及びB成分（共重合成分）について、夫々モノマーとして代表的なものを具体的に例示すれば、例えば、下記の如きものが挙げられる。

【0021】A成分：N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-メチル-N-ビニルホルムアミド、N-メチル-N-ビニルアセトアミド等が挙げられ、特にN-ビニルアセトアミドが好ましい。

【0022】B成分：アクリル酸、メタアクリル酸【以

6

下、総称して（メタ）アクリル酸という】又はそれらのナトリウム塩、カリウム塩等のアルカリ金属塩；

【0023】そのメチルエステル、エチルエステル、プロピルエステル、ブチルエステル、ペンチルエステル、ヘキシルエステル、ヘプチルエステル、オクチルエステル、ノニルエステル、デシルエステル、ステアリルエステル、パルミチルエステル等のアルキルエステル；

【0024】そのヒドロキシエチルエステル、ヒドロキシプロピルエステル、ヒドロキシブチルエステル等のヒドロキシ低級アルキルエステル；

【0025】そのジメチルアミノメチルエステル、ジメチルアミノエチルエステル、ジメチルアミノプロピルエステル、ジメチルアミノブチルエステル、ジエチルアミノメチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル、ジエチルアミノブチルエステル等の低級アルキルアミノ基で置換された低級アルキルエステル；

【0026】そのトリメチルアンモニオエチルエステルハライド、トリメチルアンモニオプロピルエステルハライド、トリエチルアンモニオエチルエステルハライド、トリエチルアンモニオプロピルエステルハライド等の第4級アンモニウム基で置換された低級アルキルエステル；

【0027】そのアミド；

【0028】そのジメチルアミノメチルアミド、ジメチルアミノエチルアミド、ジメチルアミノプロピルアミド、ジメチルアミノブチルアミド、ジエチルアミノメチルアミド、ジエチルアミノエチルアミド、ジエチルアミノプロピルアミド、ジエチルアミノブチルアミド等の低級アルキルアミノ基で置換されたアミド；

【0029】そのトリメチルアンモニオエチルアミドハライド、トリメチルアンモニオプロピルアミドハライド、トリエチルアンモニオエチルアミドハライド、トリエチルアンモニオプロピルアミドハライド等の第4級アンモニウム基で置換された低級アルキルアミド；

【0030】そのスルフォメチルアミド、スルフォエチルアミド、スルフォプロピルアミド、スルフォブチルアミド、ソチウムスルフォメチルアミド、ソチウムスルフォエチルアミド、ソチウムスルフォプロピルアミド、ソチウムスルフォブチルアミド、カリウムスルフォメチルアミド、カリウムスルフォエチルアミド、カリウムスルフォプロピルアミド、カリウムスルフォブチルアミド等のスルフォン酸又はアルカリ金属スルフォン酸で置換された低級アルキルアミド等；

【0031】アクリロニトリル；

【0032】N-ビニル-2-ピロリドン；

【0033】メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；

【0034】メチルビニルケトン、エチルビニルケトン

等のビニルケトン；

【0035】酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の低級カルボン酸ビニル；

【0036】アリルスルホン酸、アリルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸カリウム等のアリルスルホン酸又はそれらのアルカリ金属塩；

【0037】マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、マレイン酸カリウム、フマル酸、フマル酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム、イタコン酸カリウム等が挙げられる。

【0038】これらの中で特に、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、塩化トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、スルフォプロピルアクリルアミド、スルフォブチルアクリルアミド、ソチウムスルフォプロピルアクリルアミド、ソチウムスルフォブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、酢酸ビニル、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウム等が好ましいものとして挙げられる。

【0039】尚、コポリマーの場合、前記の如くA成分は少なくとも50モル%以上含むことが必要であり、これ以下では本発明の吸収剤の特徴である耐イオン性、有機化合物の吸収性、耐光性が十分に発揮されない。共重合組成の好ましい範囲としては吸収する液体の種類、特に共存する溶質の種類、濃度等によって異なるため、一概には言えないが、好ましくはモル比で50~99:1~50、更に好ましくは70~99:1~30である。

【0040】架橋剤としては1分子中に重合可能な不飽和基を少なくとも2個以上有する化合物が用いられるが、代表的なものを具体的に例示すれば、例えば、以下のような化合物があげられる。

【0041】N, N'-メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルエーテル。

【0042】架橋剤の使用量としては、(共)重合成分を基準として 2×10^{-4} ~10モル%、好ましくは 2.5×10^{-4} ~2モル%、特に好ましくは 5×10^{-4} ~1モル%の範

囲である。因に、架橋剤の使用量が(共)重合成分を基準として10モル%よりも多いときは、得られる樹脂の架橋密度が高くなり過ぎるためにその吸収性能が著しく低下し、一方、 2×10^{-4} モル%より少ないときは架橋されない高分子鎖の割合が増加し、水や有機溶媒に溶解し易くなるために吸収剤として期待する性能が発揮出来ないことになる。

【0043】重合プロセスについては必ずしも制限はないが、通常は水溶液重合法、逆相懸濁重合法、逆相乳化重合法等の方法によることが好ましい。例えば、水溶液重合法としては、水又は水と均一に混合可能な親水性有機溶媒或いはこれらの混合溶媒等の溶媒中にモノマー成分、架橋剤を均一に溶解し、真空脱気或いは窒素、炭酸ガス等の不活性ガスによる置換等により系内の溶存酸素を除去した後、重合開始剤を添加して反応させる。重合開始温度は通常-10~60℃程度であり、反応時間は1~10時間程度である。

【0044】上記親水性有機溶媒の代表的な例としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等の低級アルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル、アセトン、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキサイド等が挙げられる。これらのうち特に、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキサイド等が好ましい。

【0045】また、重合開始剤としては、溶媒中に均一に溶解する過酸化物、有機、無機過酸若しくはその塩、アゾビス系化合物の単独或いは還元剤との組合せによるレドックス系のものが用いられ、それらの代表的な例としては、例えば、下記の如きものが挙げられる。

【0046】t-ブチルパーオキシド、t-アミルパーオキシド、クミルパーオキシド、アセチルパーオキシド、プロピオニルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルイソブチリルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、シクロヘキシルハイドロパーオキシド、テトラリンハイドロパーオキシド、t-ブチルパーアセテート、t-ブチルパーベンゾエート、ビス(2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート)、2, 2-アゾビス1-ブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン、2, 2-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアニリン等の第三級アミンとの組合せ等が挙げられる。

【0047】これらのうち特にt-ブチルパーオキシ

ド、ベンゾイルパーオキサイド、2, 2-アゾビス1-ブチロニトリル、2, 2-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム若しくは過硫酸アンモニウムの単独又はこれらの過硫酸塩とトリエチルアミン、トリエタノールアミン若しくはジメチルアニリン等の第三級アミンとの組合せが好ましい。

【0048】重合開始剤の使用量としては、(共)重合成分を基準として0.0005~5モル%、好ましくは0.001~1モル%、特に好ましくは0.005~0.5モル%の範囲である。因に、重合開始剤の使用量が(共)重合成分を基準として5モル%よりも多いときは、主鎖の高分子鎖の重合度が上がり、架橋されない高分子鎖の割合が増し、水や有機溶媒に溶解し易くなるために吸収剤として期待する性能が発揮出来ない、一方、0.0005モル%よりも少ないときは重合反応の反応率が上がり、残留モノマーの量が増加するという難点がある。

【0049】反応生成物は反応に使用した溶媒を含むゲル状であり、通常は回転式カッター等で粉碎し、更に、加熱、減圧等の方法により溶媒を除去して乾燥、粉碎分級して粒径50 μ ~1mm程度の粉末とする。

【0050】逆相懸濁重合法、逆相乳化重合法としては、水中にモノマー成分、架橋剤を均一に溶解し、これを水と均一に混合しない有機溶媒中に懸濁又は乳化させて重合反応をさせる。重合開始剤としては、必ずしも水溶性のものに限定らず有機溶媒中に可溶なものを用いられる。従って、前記のもの以外に、例えば、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の炭化水素、四塩化炭素、ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、アイソパー等の鉱油等も用いられる。また、逆相乳化重合法では分散剤として界面活性剤が用いられ、必要に応じて保護コロイドが併用される。それらの代表的な例としては、例えば、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース等が挙げられる。

【0051】系内の溶存酸素の除去、反応生成物の処理等は前記と同様であり、また、反応条件は必ずしも制限はないが、一般には、溶媒使用量はモノマー水溶液と等量~20倍、好ましくは等量~10倍、特に好ましくは等量~5倍であり、重合開始剤の使用量はモノマー成分を基準として0.0005~5モル%、好ましくは0.001~1モル%、特に好ましくは0.005~0.5モル%であり、重合開始温度は10~90℃程度、反応時間は1~10時間程度であ

る。

【0052】かくて得られる樹脂の分子構造はN-ビニルカルボン酸アミドのホモポリマー又は他の共重合成分とのコポリマーからなる直鎖状ポリマーが主鎖を形成し、これが架橋剤により架橋された3次元構造を有し、主として分子の大きさ及び架橋の状態、即ち主鎖の分子量及び架橋密度が本発明の液体吸収剤としての機能を大きく支配する。例えば、理屈上は主鎖を出来るだけ大きくし、しかも、架橋密度を出来るだけ小さくすることにより液体吸収能を大きくすることが出来るが、液体吸収能には自ら限度があり、また架橋間距離が大きくなれば液体を吸収して出来るゲルの物理的強度は著しく低下すると共に、架橋に関与しない分子が多くなり溶解性が高くなる。従って、主鎖の重合度：500,000~100、好ましくは400,000~1,000、特に好ましくは200,000~10,000であり、また、架橋密度は1/500,000~1/10、好ましくは1/400,000~1/50、特に好ましくは1/200,000~1/100の範囲にあることが重要である。

【0053】尚、主鎖がコポリマーの場合、共重合成分の反応性の違いによりその構造には若干の違いがあり、例えば、共重合成分としてアクリルアミド、マレイン酸等を用いた場合には反応仕込みモル比にもよるが交互重合となっていることが多い。また、アクリル酸等を用いた場合にはブロック共重合、酢酸ビニル等の場合にはランダム共重合となっていることが多い。ただ、これらの共重合成分の反応性の違いによる主鎖コポリマーの構造上の違いは、個々の使用例では夫々特徴的な機能が付加されることもあるが、全体としては本発明の液体吸収剤に於いては本質的なものではない。

【0054】本発明の架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂(液体吸収剤)は上記の如く一次的には径50 μ ~1mm程度の粉末状で得られるが、液体を吸収した状態ではビーズ状或いは分散液、クリーム、糊状粘調物等であり、また、自体成形して紐状、フィルム状、シート状、板状、各種成形物となり、更に種々の基剤(材)と組合せて様々な形状、形態にて用いられる。

【0055】本発明の架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂を主成分とする液体吸収剤は、基本的には前記の如く耐イオン性、化学的安定性、耐光性を伴った水及び有機溶媒に対する優れた吸収機能が主体となるが、液体の吸収、放出及び調節機能や徐放出性、添加した系に対する流動性の低下、固形化、賦形性或いは外界に対する密着性、シーリング性や一種の粘着性、被覆性、また、弾力性を有する成型物では上記の保水性、給水性等の他に振動や衝撃を吸収し、吸音性を発揮したりする。更に、ゲル中に保持された成分の徐放出性や水の導電性、高比熱性(蓄熱性、保冷、保熱)等の性質も利用可能である。

【0056】本発明の液体吸収剤に於いては、特に、従

来吸水性ポリマーの代表とされるポリアクリル酸ソーダ架橋化物が吸水すべき液体中に金属塩やアミン、カルボン酸等の無機及び有機イオンが共存した場合にはその吸水性能が著しく損なわれるという欠点を有するのに対して、イオンの共存の影響を受け難く、従って、塩類を含む水溶液でも吸水性能は殆ど低下しない。また、樹脂中に吸収、保持された水分の植物等による再利用性も良く、発芽、発根、生育に対して悪影響を及ぼさない。かかる特徴を活かした用途として、例えば、一般の農地、山林等は勿論のこと、特に砂漠緑化等比較的塩分の多い10 土壌或いは組織培養や人工栽培等の無機塩や肥料を含む培地、人工培土での保（給）水剤；衛生用品（おむつ、ナプキン、タンポン）等塩分の多い体液（尿、経血）の吸収剤；コンクリート養生、セメント改質剤等のカルシウム分の多い水の吸収剤；塩化カルシウム系吸湿剤の潮解液の非流動化剤；超微粒子セラミックス製造用の金属塩溶液の分散剤（金属化合物との複合体形成剤）等がある。

【0057】また、本発明の液体吸収剤においては特に、従来、吸水性ポリマーの代表とされるポリアクリル酸ソーダ架橋化物の被吸収液が水又は水と一部の低級アルコールなどの混合物に限られるのに対して、水や種々の有機溶媒又はそれらの混合物をも吸収可能である。吸収可能な有機溶媒の代表的なものについて具体的に列挙すれば、例えば、下記のごときものが挙げられるが、これらは一般に比較的極性の高い溶媒と呼ばれているものである。

【0058】メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコール、シクロペンタノール、アリルアルコール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-アミノエタノール、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、トリエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；フェノール、クレゾール等のフェノール類；その他、ホルムアミド、酢酸、2-ピロリジノン、ジメチルスルフォキシド、ピリジン等であり、更に、単独では吸収性はないが非常に乏しいが混合系とすれば吸収可能となるものとして、例えば、水とN, N-ジメチルホルムアミド、フェノール、アセトン、テトラヒドロフラン又はジオキサン等との水-有機溶媒系；エタノール-アセトン、エタノール-クロロホルム、エタノール-ベンゼン、エタノール-酢酸エチル、メタノール-塩化メチレン、酢酸エチル-酢酸等の有機溶媒同士の混合溶媒系が示される。

【0059】本発明の液体吸収剤がこのように広範囲の溶媒を吸収する理由は必ずしも明らかでないが、本発明

の液体吸収剤の主成分である架橋型N-ビニルカルボン酸アミド樹脂と吸収可能な溶媒系との相互作用の強さの尺度として、該溶媒系の極性の高さが考えられる。一般に、溶媒の極性を表す尺度として、誘電率（ ϵ ）、溶解度パラメータ（ δ ）、溶媒極性パラメータ（ E_T 値或いは Z 値）などが知られているが、これらのパラメータにて種々解析した結果、上記有機溶媒はいずれも単一溶媒では E_T 値が45以上であり、また、混合溶媒ではその溶媒系の E_T 値が43以上であり、逆に、この値以下のものでは殆ど吸収されないことが認められた。従って、本発明の液体吸収剤が吸収可能な有機溶媒としては、単一溶媒では E_T 値で45以上、混合溶媒ではその溶媒系の E_T 値が43以上のものと言うことが出来る。特に、 E_T 値と吸収性の関係が良く当てはまるのは単一溶媒、混合溶媒いずれの場合も E_T 値50以上、更に好ましくは53以上のものである。

【0060】本発明の液体吸収剤の用途としては、前記したもの以外に、例えば、下記の如きものが挙げられる。勿論、これらは単なる例示であり、本発明の液体吸収剤の用途としては以下のもののみに限定されるものではなく、上述の機能を活かして種々の分野、製品に非常に広範囲な利用が可能である。

【0061】食品用品（鮮度保持用品、脱水、保水、給水、水分調節剤）；農園芸用品（土壌改良剤、育苗や培養基材、植生地（植林、砂漠緑化等）の保（給）水剤、種子製剤、凍霜害や結露防止剤（材））；家庭用、建築用吸湿、結露防止、妨滴剤；通信用ケーブル、機器の防水、止水剤（材）等の脱水、保水、給水、水分調節剤、経口、経腸用医薬品、健康食品、飼料添加物、農薬、肥料等に於ける各種徐放製剤医療用品（貼付剤、粘膜製剤、坐剤）；各種製剤用助剤（結着剤、被覆剤）；土木、建築、家庭用、各種工業用シーリング剤、パテ、バイント助剤、粘着テープ、塩害や砂塵防止剤（材）；等の密着性、被覆性基剤や助剤土木用止水剤、土嚢、気孔シールドや鉱山、トンネル、建物や橋脚等の基礎の掘削助剤、潤滑剤；家庭用芳香剤、消臭剤、消火剤、蓄熱剤（保冷、保熱）；電池、電極、センサー部材；帯電防止剤（材）等の電気部品、導電性改良剤（材）；断熱（対流）防止、振動吸収、吸音材、パッキング；化粧品（スクラブ洗顔料、パック剤）；コンタクトレンズ洗浄剤等に於ける流動性の低下、固形化、又は賦形剤

【0062】本発明の液体吸収剤の具体的な使用方法、使用量は夫々の用途に応じて多少異なるため一概には言えないが、原則的には夫々の用途に於ける一般的、標準的な仕様の態様と大幅に異なることは無い。ただ、その優れた機能、効果の故に従来に無い使用例が期待でき、また、同程度の効果の達成に対して使用量の削減が可能であることは言うまでも無い。

【0063】

【実施例】以下に、実施例として本発明の液体吸収剤の

代表的な例を示して本発明を更に具体的に説明するが、これらは単なる例示であり、本発明の範囲をこれらに制限するものでないことはいうまでもない。

【0064】実施例1

ガラス製反応容器に水 750 g を入れ、N-ビニルアセトアミド 200 g (2.4mol)、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド 1.0 g を加えて溶解し、30℃の恒温槽中にて予め窒素ガスにて溶存酸素を除去した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.4 g を水49.6 g に溶解した液を加え、窒素流通下に16時間反応させた。ゲル状の反応生成物を取り出し、細分した後アセトンにて脱水し、105℃で5時間乾燥した。乾燥物を粉碎、分級して48~100メッシュの製品を得た。この樹脂の平均重合度は19,000、架橋密度は1/350であった。

【0065】実施例2

N-ビニルアセトアミドから同重量のN-ビニルホルムアミドに変えた他は実施例1と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/420であった。

【0066】実施例3

N-ビニルアセトアミドから同重量のN-メチル-N-

ビニルホルムアミドに変えた他は実施例1と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は18,000、架橋密度は1/350であった。

【0067】実施例4

N-ビニルアセトアミドから同重量のN-メチル-N-ビニルアセトアミドに変えた他は実施例1と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は16,000、架橋密度は1/310であった。

【0068】実施例5

10 N-ビニルアセトアミド 200 g からN-ビニルアセトアミド 160 g (1.88mol)およびアクリル酸ナトリウム40 g (0.43mol)に変えた他は実施例1と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/350であった。

【0069】実施例6~28

非重合モノマー成分のアクリル酸ナトリウムに変えて同重量の種々の共重合モノマー成分を用いた他は実施例5と全く同様に反応させ、樹脂を得た。これらを纏めて表1に示す。

20 【0070】

【表1】

表 1

ポリマー No.	モノマー (mol)	架 橋 ポ リ マ ー	
		平均重合度	架 橋 密 度
6	B ₁ 0.37	22,000	1/330
7	B ₂ 0.52	19,000	1/350
8	B ₃ 0.35	18,000	1/330
9	B ₄ 0.31	19,000	1/350
10	B ₅ 0.28	15,000	1/350
11	B ₆ 0.37	19,000	1/350
12	B ₇ 0.35	18,000	1/350
13	B ₈ 0.35	18,000	1/350
14	B ₉ 0.32	17,000	1/350
15	B ₁₀ 0.56	19,000	1/350
16	B ₁₁ 0.56	19,000	1/350
17	B ₁₂ 0.19	18,000	1/350
18	B ₁₃ 0.18	19,000	1/310
19	B ₁₄ 0.75	21,000	1/310
20	B ₁₅ 0.56	20,000	1/390
21	B ₁₆ 0.52	20,000	1/350
22	B ₁₇ 0.52	21,000	1/350
23	B ₁₈ 0.69	21,000	1/350
24	B ₁₉ 0.56	20,000	1/370
25	B ₂₀ 0.28	14,000	1/350
26	B ₂₁ 0.36	18,000	1/330
27	B ₂₂ 0.25	14,000	1/310
28	B ₂₃ 0.25	14,000	1/310

【0071】実施例29

N-ビニルアセトアミド 200gからN-ビニルアセトアミド 140g (1.65mol)、アクリル酸ナトリウム20g (0.22mol) および2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ20gに変えた他は実施例1と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/310であった。

【0072】実施例30~34

架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミドに変えて同モル量の種々の架橋剤を用いた他は実施例5と全く同様に反応させ、樹脂を得た。これらを纏めて表2に示す。

【0073】

【表2】

表 2

No	架橋剤(mmol)	架 橋 ポ リ マ ー	
		平均重合度	架 橋 密 度
30	C ₁ 6.6	19,000	1/350
31	C ₂ 6.6	21,000	1/350
32	C ₃ 6.6	20,000	1/350
33	C ₄ 6.6	20,000	1/350
34	C ₅ 6.6	19,000	1/350

【0074】実施例35

モノマーとしてN-ビニルアセトアミド 150 g (1.76mol) およびアクリル酸ナトリウム50 g (0.53mol)、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド1.0 g および重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩0.29 gに変えた他は実施例5と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/350であった。

* 【0075】実施例36~42

重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩に変えて種々の重合開始剤を用いた他は実施例35と全く同様に反応させ、樹脂を得た。これらを總めて表3に示す。

【0076】

【表3】

表 3

No	開始剤(mol%)	架 橋 ポ リ マ ー	
		平均重合度	架 橋 密 度
36	D ₁ 0.045	21,000	1/350
37	D ₂ 0.077	19,000	1/350
38	D ₃ 0.073	20,000	1/350
39	D ₄ 0.513	18,000	1/350
40	D ₅ 0.077	19,000	1/350
41	D ₆ 0.077	20,000	1/350
42	D ₇ 0.077	20,000	1/350

【0077】実施例43

架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミドを0.5 gに減らし、エチレングリコールジメタクリレート0.5 g加えた他は実施例35と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/320であった。

【0078】実施例44

モノマーとしてN-ビニルアセトアミド98 g (1.15mol) およびアクリル酸ナトリウム 107 g (1.14mol)、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド1.0 gを用いた他は実施例35と全く同様に反応させ、樹脂を得

た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/290であった。

【0079】実施例45

ガラス製反応容器に水 250 gを入れ、N-ビニルアセトアミド98 g (1.15mol)、アクリル酸ソーダ 107 g (1.14mol)、架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド 1.0 gを加えて溶解し、更に、n-ヘキサン1000 g及びソルビタンモノパルミテート20 gを加えて30℃の恒温槽中に激しい攪拌下に予め窒素ガスにて溶存酸素を除去した後、重合開始剤として2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.4 gを水49.6 gに溶解

した液を加え、窒素流通下に16時間反応させた。溶媒に分散状態の粒状の反応生成物を取り出し、口別した後105℃で5時間乾燥した。乾燥物を分級して48～100メッシュの製品を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/290であった。

【0080】実施例46

界面活性剤成分として同量のソルビタンモノステアレートに変えた他は実施例45と全く同様に反応させて樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/350であった。

【0081】実施例47

モノマーとしてN-ビニルアセトアミドのみを250g用いた他は実施例45と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/290であった。

【0082】実施例48

界面活性剤成分としてソルビタンモノパルミテートの代わりに同量のソルビタンモノステアレートを用いた他は実施例47と全く同様に反応させ、樹脂を得た。この樹脂の平均重合度は20,000、架橋密度は1/290であった。

【0083】比較例1

架橋剤のN, N'-メチレンビスアクリルアミドを90g用いた他は実施例1と全く同様に反応させて樹脂Xを得た。この樹脂の平均重合度は18,000、架橋密度は1/4であった。

【0084】比較例2

架橋剤のN, N'-メチレンビスアクリルアミドを0.3mg用いた他は実施例1と全く同様に反応させて樹脂Yを得た。この樹脂の平均重合度は19,000、架橋密度は1/1,200,000であった。

【0085】比較例3

モノマーとしてN-ビニルアセトアミド50g (0.59mol) およびアクリル酸ナトリウム150g (1.60mol)を用いた他は実施例1と全く同様に反応させ、樹脂Zを得た。この樹脂の平均重合度は21,000、架橋密度は1/15,000であった。

【0086】なお、表1、表2及び表3のモノマー、架橋剤及び開始剤は以下の通りである。

モノマー

B₁ : メタクリル酸ナトリウム、B₂ : メチルアクリレート、B₃ : エチルアクリレート、B₄ : プチルアクリレート、B₅ : メタクリル酸プチル、B₆ : ヒドロキシエチルアクリレート、B₇ : ヒドロキシエチルメタクリレート、B₈ : ヒドロキシプロピルアクリレート、B₉ : ヒドロキシプロピルメタクリレート、B₁₀ : アクリルアミド、B₁₁ : ジメチルアミノエチルメタクリレート、B₁₂ : ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロライド4級塩、B₁₃ : 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム、B₁₄ : アクリロニトリル、B₁₅ : メチルビニルケトン、B₁₆ : エチルビ

ニルケトン、B₁₇ : 酢酸ビニル、B₁₈ : メチルビニルエーテル、B₁₉ : エチルビニルエーテル、B₂₀ : アリルスルホン酸ナトリウム、B₂₁ : N-ビニル-2-ピロリドン、B₂₂ : マイレン酸ナトリウム、B₂₃ : イタコン酸ナトリウム

【0087】架橋剤

C₁ : エチレングリコールジアクリレート、C₂ : エチレングリコールジメタクリレート、C₃ : ジエチレングリコールジアクリレート、C₄ : ジエチレングリコールジメタクリレート、C₅ : ジビニルベンゼン

【0088】開始剤

D₁ : 過硫酸カリウム、D₂ : 過硫酸アンモニウム、D₃ : 過硫酸ナトリウム、D₄ : 過酸化水素、D₅ : 過硫酸アンモニウム/トリエタノールアミン、D₆ : 過硫酸アンモニウム/亜硫酸ナトリウム、D₇ : 過硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム

【0089】(性能試験)

試験例1 (水溶液の吸収)

被吸収液200mlに攪拌下に吸収性樹脂500mgを徐々に添加し、樹脂が液中に十分に分散した後攪拌を止め、2時間静置後200メッシュの篩を用いて、吸液して膨潤ゲル化した樹脂をろ過し、篩上の樹脂(ゲル)の重量を測定した。吸収能 = (ゲル化した樹脂の重量 - 樹脂の重量) / 樹脂の重量

【0090】被吸収液の種類

A : 食塩水溶液(0.9%生理食塩水)

B : 無機塩、有機物混合水溶液(人尿相当液) NaCl 0.79%, K₂SO₄ 0.20%, MgSO₄ 0.11%, CaCl₂ · 2H₂O 0.08%, Urea 1.94%

30 C-a : 塩化カルシウム水溶液(10%)

b : " (飽和水溶液)

c : 水酸化カルシウム水溶液(飽和水溶液)

結果を纏めて表4～表7に示す。

【0091】

【表4】

表 4

No	生理食塩水 (g/g)	混合塩水溶液 (g/g)
1	57	50
2	55	49
3	51	45
4	51	46
5	76	65
6	73	66
7	52	45
8	50	44
9	50	43
10	48	60
11	53	65
12	51	48
13	50	46
14	49	45
15	46	48
16	53	45
17	58	51
18	75	68

【0092】

【表5】

表 5

No	生理食塩水 (g/g)	混合塩水溶液 (g/g)
19	49	42
20	50	42
21	47	41
22	50	42
23	48	43
24	51	45
25	54	48
26	56	50
27	68	61
28	66	60
29	82	72
30	74	65
31	73	66
32	75	65

【0093】

【表6】

表 6

No	生理食塩水 (g/g)	混合塩水溶液 (g/g)
33	71	68
34	74	65
35	73	64
36	75	66
37	63	55
38	62	54
39	66	58
40	69	61
41	68	68
42	69	61
43	70	61
44	76	68
45	77	73
46	78	69
47	75	65
48	62	54
X	-	3
Y	-	溶解し測定不能
Z	-	31

10

20

30 【0094】

【表7】

40

表 7

No	0.17% $\text{Ca}(\text{OH})_2$	10% CaCl_2	飽和 CaCl_2
1	53	31	26
35	42	25	10
45	28	23	1
X	3	3	—
Y	溶解し測定不能	溶解し測定不能	溶解し測定不能
Z	—	5	1

【0095】試験例2 (有機溶媒の吸収)

被吸収液50mlに吸収性樹脂 100mgを添加し、時々攪拌しながら室温で樹脂が吸液して膨潤ゲル化する状況を肉眼観察した。吸液性の良いものは30分～数時間でゲル化するが、吸液性のないものは1週間経過後も樹脂は略白色の粉末状の儘であった。吸収性能の判定は1日以内にゲル化したものを◎、速度は遅いがゲル化するもの○、1週間経過後もゲル化しないものを×として、各溶媒のE_r値と共に表8及び表9 (単一溶媒) 並びに表10 (混合溶媒) に示す。尚、1日以上～数日間でゲル化するものは実質的に皆無であった。表8～表10の略号は以下の通りである。

【0096】

HFIP: 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール

THF: テトラヒドロフラン

DMSO: ジメチルスルフォキシド

NMP: N-メチルピロリジノン

DMF: N, N-ジメチルホルムアミド

DMAc: N, N-ジメチルアセトアミド

【0097】

【表8】

25
表 8

溶 媒	吸収性	E _r
H F I P	◎	65.3
水	◎	63.1
フェノール	◎	61.4
p-クレゾール	◎	60.8
グリセリン	◎	57
ホルムアミド	◎	56.6
グリコール	◎	56.3
メタノール	◎	55.5
トリメチレングリコール	◎	54.9
プロピレングリコール	◎	54.1
1, 4-ブタンジオール	◎	53.5
トリエチレングリコール	◎	53.5
1, 3-ブタンジオール	◎	52.8
2-メトキシエタノール	◎	52.3
アリルアルコール	◎	52.1
N-メチルアセトアミド	○	52
エタノール	◎	51.9
2-アミノエタノール	◎	51.8
2, 3-ブタンジオール	◎	51.8
酢 酸	◎	51.2
2-エトキシエタノール	◎	51
1-プロパノール	◎	50.7
1-ブタノール	○	50.2
2-ブトキシエタノール	◎	50.2
アセト酢酸エチル	×	49.4
アミルアルコール	×	49.1

【0098】

【表9】

26
表 9

溶 媒	吸収性	E _r
イソアミルアルコール	◎	49
1-ヘキサノール	○	48.8
イソプロピルアルコール	○	48.6
イソブチルアルコール	◎	48.6
2-ピロリジノン	◎	48.3
1-オクタノール	×	48.3
2-ブタノール	◎	47.1
シクロペンタノール	◎	47
アセトニトリル	○	46
DMSO	◎	45
NMP	×	44.1
DMF	×	43.8
DMAc	×	43.7
アセトン	×	42.2
ニトロベンゼン	×	42
塩化メチレン	×	41.1
ピリジン	×	40.2
クロロホルム	×	39.1
酢酸エチル	×	38.1
THF	×	37.4
クロルベンゼン	×	36.8
1, 4-ジオキサン	×	36.3
ジエチルアミン	×	35.4
ベンゼン	×	34.5
トリエチルアミン	×	33.3
シクロヘキサン	×	32.1

40 【0099】

【表10】

表 10

溶 媒	溶媒組成	吸収性	E _r
水-ジオキサン	0:100	×	38
	10:90	×	46
	30:70	⊙	51
	50:50	⊙	54
	100:0	⊙	63
エタノール-アセトン	0:100	×	42
	10:90	×	47
	50:50	⊙	51
	100:0	⊙	52
クロロホルム-エタノール	0:100	⊙	52
	12:88	⊙	51
	50:50	⊙	48
	60:40	⊙	47
	70:30	⊙	46
	80:20	⊙	46
	90:10	⊙	44
	100:0	×	39
メタノール-塩化メチレン	0:100	×	41
	4:96	×	46
	9:91	⊙	48
	39:61	⊙	51
	100:0	⊙	56
水-アセトン	0:100	×	42
	20:80	×	48
	40:60	×	51
	50:50	×	52
	60:40	⊙	53
	100:0	⊙	63
水-THF	0:100	×	37
	40:60	×	48
	80:20	⊙	51
	100:0	⊙	63

【0100】使用例1

本発明の樹脂による吸水ゲル中の水は植物により再利用可能であり、その水は徐々に放出され、しかも、単なる水のみならず実用的な濃度の肥料水溶液や他の無機、有機のイオン成分を含む水の吸水-放出（給水）が出来るので、施肥、土壌改良、人工培地等に利用出来るのは勿論のこと、特に、水の不便な山中での植林や造成地等の砂塵防止緑化等に於ける幼苗、芝等の移植或いは砂漠等の緑化の際の保水/給水等に便利である。因に、従来市販の所謂吸水製樹脂はイオン成分を含む水の吸水率が極端に低く、また、予めイオンを含まない水でゲル化してもゲル中の水の植物による利用性も悪く、時に葉害が生じることがあるので上記の如き利用は困難である。以下に、代表的な例を示し具体的に説明する。

【0101】供試樹脂：

- A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）
- B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダー架橋化物（モノマーモル比；50:50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

C) ポリアクリル酸ソーダー架橋化物（主鎖平均重合度；約60,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/10,000）

D) 寒天

【0102】生育に対する影響

1) 一群のシャーレ（径10cm）に蒸留水に供試樹脂又は寒天を夫々1重量%添加して均一に混合して調製したゲルを入れ、その上に夫々食用エビ及びレタスの種子を置床し温室内に静置して発芽、発根及び生育に対する影響を調査した。供試樹脂A)のゲルでは比較対象のため用いた寒天ゲルと発芽、発根及び生育の状況に有為差は認められず、また、供試樹脂B)のゲルでは発芽が若干遅れたが生育上は特に問題はなかった。一方、供試樹脂C)のゲルでは発根及び発芽が著しく阻害され、生育も非常に悪かった。

2) 一群のポット（径15cm）に供試樹脂を夫々1重量%添加して均一に混合した砂を一定量詰めて小麦の種子を播種し、温室内に静置して毎日灌水し、途中間引きをして播種後5週間経過し、標準苗の草丈が約10cm程度になった頃最後の給水をし、そのまま断水放置して苗の萎凋状況を調査した。供試樹脂A)を混入したポットでは断水後9日目より萎凋が始まり、供試樹脂B)を混入したポットでは断水後7日目より萎凋が始まった。一方、供試樹脂C)を混入したポットでは断水後4日目より萎凋が始まり、樹脂無添加の砂では断水後3日目より萎凋が始まった。

3) 一群のポット（径15cm）に供試樹脂を夫々1重量%添加して均一に混合した培土（火山灰土/砂1:1混合土）を一定量詰め、きうりの幼苗（本葉3枚、草丈15~20cm）を移植し、移植後1度だけ灌水をして以後そのまま10日間断水放置して苗の活着状況を調査した。供試樹脂A)を混入したポットでは移植苗は全て活着し、供試樹脂B)を混入したポットも大部分が活着したが、樹脂無添加のポットでは大部分が枯死又はそれに近い状態であった。また、供試樹脂C)を混入したポットでは2/3近くが枯死又はそれに近い状態であり、残った苗も萎凋していた。

4) 一群のポット（径15cm）に供試樹脂を夫々1重量%添加して均一に混合した培土（火山灰土/砂1:1混合土）を一定量詰め、下記の組成の肥耕液を灌水した後トマトの幼苗（本葉2枚、草丈10~15cm）を移植し、活着及び生育に対する影響を調査した。NH₄NO₃ 58ppm、NaNO₃ 74ppm、MnSO₄·7H₂O 2ppm、Fe·EDTA 18ppm、KNO₃ 58ppm、KH₂PO₄ 38ppm、CaCl₂·2H₂O 52ppm、供試樹脂A)を混入したポットでは樹脂無添加のポットと活着及び生育の状況に有為差は認められず、移植苗は全て旺盛な成育状況を示し、供試樹脂B)を混入したポットも大部分が活着し、旺盛な成育状態を示した。一方、供試樹脂C)を混入したポットでは2週間経過後大部分が枯死又はそれに近い状態であった。

【0106】使用例2

反応成分（金属イオン、酸化物等）を含む水溶液又は懸濁液を本発明の樹脂と接触させると、該水溶液を含むゲルが生成し、これを乾燥後加熱焼成することにより樹脂成分が分解酸化し、架橋化ポリマーのマトリックス中に取り込まれていた成分（金属酸化物）が数nm程度の微細粒子として得られる。加熱焼成を非酸化的雰囲気で行えば樹脂成分中の炭素との混合物又は反応物の微細粒子が得られる。また、塩化アルミニウムの如く加熱により酸化する成分でも、その水溶液を一旦ゲル化した後水酸化アンモニウムと反応させてゲル中にて水酸化アルミニウムに転換し、これを加熱焼成すれば良い。更に、一部のアルミナゾルやシリカゾルは数nm程度の微細粒子として水中に懸濁しているが、金属イオン等の溶解成分と同様に吸水ゲルとしてポリマーのマトリックス中に取り込むことが出来る。一方、粉末以外のセラミックス物品を得るには、吸水ゲルを成形してから加熱焼成すれば良い。この場合は微細な粉末粒子を得る場合とは逆に強固な凝結を起こさせる必要があるため、場合に依りて加熱焼成時の温度を高く、時間も長くする必要がある。何れの場合もイオンを含む水溶液又はコロイド溶液をそのまま吸収してゲル化する能力を有する本発明の樹脂の利用により実現可能となるものである。以下に、代表的な例について具体的に説明する。

【0107】供試樹脂：ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度：約20,000、架橋剤：N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度：約1/350）

【0108】1) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 10g を水25mlに溶解し、これに供試樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、充分な乾燥後アルミナ製ルツボに入れてアルゴン気流中にて約6時間で1000℃に昇温し、更に、6時間、1000℃に加熱して焼成した。冷却後内容物を取り出し、比表面積 sA (BET法)、 α 化率 (X線回折法)、メディアン粒子径 d_{50} (遠心沈降法) を測定したところ、 sA : 19 (5) m^2/g 、 α 化率 : 94 (90) %、 d_{50} : 0.3 (1) μ であり、加熱による凝結は殆ど認められなかった。尚、() の値は樹脂を使用しなかった場合の測定値である。上記に更に、 d_{50} : 0.05 μ の α -アルミナ微粒子を10mg添加して同様の試験をしたところ、 sA : 17 (3) m^2/g 、 α 化率 : 99 (95) %、 d_{50} : 0.3 (1) μ であった。尚、() の値は何れも樹脂を使用しなかった場合の測定値である。

【0109】2) $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13g を水25mlに溶解し、これに供試樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、更に、28%アンモニア水溶液20mlを添加した。アンモニア水溶液の添加により当初透明であったゲルは白濁したが、これを乾燥後アルミナ製ルツボに入れてアルゴン気流中で約6時間で1000℃に昇温し、更に6時間加熱焼成した。得られた粉末の物性は sA : 95 m^2/g 、 α 化率 : 41%であったが、105℃にて5時間再加

熱したところ sA : 19 m^2/g 、 α 化率 : 99%以上、 d_{50} : 0.1 μ の粉末が得られた。

【0110】3) ベーマイト 1.6g、 α -アルミナ (d_{50} : 0.05 μ) 20mg、68%硝酸 0.1g を水18mlに加えてアルミナゾルを調製し、これに樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、これを乾燥後アルミナ製ルツボに入れてアルゴン気流中にて約6時間で1000℃に昇温し、更に6時間加熱焼成した。得られた粉末の物性は sA : 36 (11) m^2/g 、 α 化率 : 91 (80) %、 d_{50} : 0.09 (1) μ であった。

【0111】4) 20% SiO_2 コロイド液 7.1gに樹脂1gを加えて均一に混合して全体をゲルとし、これを乾燥後炭化珪素製ルツボに入れてアルゴン気流中にて約7時間で1500℃に昇温し、更に約1時間加熱焼成した。得られた粉末の物性は sA : 9 (5) m^2/g 、X線回折法の固定相 : β -Si単相、 d_{50} : 0.6 (1) μ であった。

【0112】5) 上記3)と同様に調製したゲルを充分に練り注射器にて約700 μ の針を通して押し出して糸状とし、これを乾燥後1300℃に加熱したマッフル炉に入れて空气中で約1分間焼成し、太さ200 μ の糸状アルミナを得た。

【0113】使用例3

一般にコンクリート又はモルタル製品の強度はセメント組成物の水セメント比に左右される。つまり水量をできるかぎり少なくした方が打設・硬化後の強度は増加することが知られている。しかし、実際の現場では水量を減少させることはセメント組成物の流動性を低下させ、すなわち作業性の低下につながるため水セメント比にはおのずと下限がある。これを解決するために減水剤が使用されており、ある程度の強度はだせるが未だ満足するにいたっていない。コンクリート及びモルタル組成物の余剰水はブリージング水として打設後のコンクリート及びモルタル上に浮き出る。このためコンクリート及びモルタル上部は水セメント比が大きくなり上部に行くにつれて強度が低下する。また、ブリージング水はこれがなくならなければ次の工程に進めないため工期を長くする。そこで吸収剤を用いて余剰水を取り、かつ吸水したゲルがコンクリート内部で水を徐々に放出し、内部湿潤養生をする方法が提案されているが、現在市販の吸水剤はイオン成分、特にカルシウムイオンなどの多価イオン成分を含む水溶液をほとんど吸収しないため十分な効果が発揮できない。ところが、本発明の樹脂は吸収性能表から明らかなようにセメントの主成分である水酸化カルシウム飽和水溶液でさえ吸収し、上記の如き利用が可能である。

【0114】また、本発明の樹脂を配合してなるセメント組成物は、硬化時の急激なドライアウトを起こしにくく、湿潤養生効果により亀裂の発生を防止し強度の上昇をもたらすとともに寸法変化率が向上する。加えて、コンクリート及びモルタル組成物に混合する使用方法の他

に本発明の樹脂を用いた吸収シートを作成し、打設後のコンクリート及びモルタル上にかぶせる方法もある。この方法はブリージング水を吸収シートが吸収し、かつ打設面に密着しているため湿潤養生効果により強度が上昇する。

【0115】また、本発明の樹脂を配合したモルタル組成物を硬化させることにより、ゲル化した部分が空隙として残り結果としてモルタルの密度を下げる（モルタルの軽量化）ことも可能である。ちなみに、現在市販の吸水剤では多価イオン成分を含む水溶液をほとんど吸収しないためモルタル中の空隙は少なく、上記の如き利用は困難である。何れの場合も飽和水酸化カルシウム水溶液を吸収する能力を有する本発明の樹脂を利用することにより効果が発揮されるものである。

【0116】1) 普通ポルトランドセメント（日本セメント製）300kg、水道水 225kg、細骨材 670.6kg及び粗骨材1031.1kgの配合のコンクリート組成物に供試樹脂（A）、（B）及び（C）をそれぞれ 600gを混和した。混練り時間を4分とする以外はJISA 1138「試験室におけるコンクリートの作り方」に準じて作製し、ブリージング量、ブリージング率をJIS A 1123に準じて測定し、また圧縮強度をJIS A 1108に準じて測定した。それぞれの結果を表11に示した。

【0117】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例1として表11に併記した。

【0118】

【表11】

表 11

樹脂	ブリージング率 %	圧 縮 強 度 (kgf/cm ²)	
		7日後	28日後
A	0.00	258	326
B	4.50	254	313
C	3.71	211	242
比較例 1	3.81	209	244

【0119】本発明の樹脂を混和することにより、明らかにブリージングは低減され、また圧縮強度も向上した。

【0120】2) 普通ポルトランドセメント（日本セメント製）3000g、水道水1500g及び細骨材6000gを配合

したモルタル組成物に供試樹脂（A）、（B）及び（C）をそれぞれ 6.0gを混和混練りし、長さ変化率はJIS A 1129に基づき測定した。それぞれの結果を表12に示した。

【0121】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例1として表12に併記した。

【0122】

【表12】

表 12

樹脂	長さ変化率(×10 ⁻⁴)	
	保存期間1週間	保存期間4週間
A	-1.7	-9.3
B	-2.2	-9.5
C	-4.5	-15.6
比較例 1	-4.1	-14.6

【0123】本発明の樹脂を混和することにより、明らかに長さ変化率は低減された。

【0124】3) 供試樹脂（A）、（B）及び（C）をそれぞれ不織布の上に均一に26.5g/m² 散布し、その上にまた不織布をのせる。この吸収シートを打設後のコンクリート上にかぶせ供試体を作製する。このコンクリートの配合は普通ポルトランドセメント（日本セメント製）300kg/m³、水道水 225kg/m³、細骨材 670.6kg/m³及び粗骨材1031.1kg/m³であり、JIS A 1138に準じて作製した。この供試体は材令7日で脱型し吸収シートはそのままとし、材令28日と91日の圧縮強度をJIS A 1108に準じて測定した。それぞれの結果を表13に示した。

【0125】供試樹脂：

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例1として表13に併記した。

【0126】

【表13】

33
表 13

樹脂	圧 縮 強 度 (kgf/cm ²)	
	28日後	91日後
A	315	302
B	305	298
C	243	219
比較例 1	240	222

【0127】本発明の樹脂を用いて作成した吸収シートは明らかに圧縮強度を向上させた。

【0128】4) 普通ポルトランドセメント(日本セメント製)3000g、水道水1500g及び細骨材6000gの配合のモルタル組成物に供試樹脂(A)、(B)及び(C)をそれぞれ12g混和混練りし、材令7日の密度を測定した。それぞれの結果を表14に示す。

【0129】供試樹脂:

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物(主鎖平均重合度;約20,000、架橋剤;N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度;約1/350)

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物(モノマーモル比;50/50、主鎖平均重合度;約20,000、架橋剤;N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度;約1/350)

C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」樹脂を添加しない場合の結果を比較例1として表14に併記した。

【0130】

【表14】

表 14

樹脂	密 度 g/cm ³
A	1.85
B	1.81
C	2.03
比較例 1	2.04

【0131】本発明の吸収剤を混和することにより、明らかにモルタルの軽量化ができた。

【0132】使用例4

本発明の樹脂は、カルシウムイオンを多量に含む水溶液においてもその吸収率が大幅に低下することがない。そのため、本発明の樹脂を配合してなる吸湿剤は、吸湿の結果生じる塩化カルシウム潮解液を多量に吸収し、樹脂のゲル化によって吸湿剤全体が非流動化する。その結果、他の物質を汚染することもない。ちなみに、従来市販の所謂吸水性樹脂は、特にカルシウムイオンのような多価イオンを含む水溶液の吸水率は極端に低下するので上記の如き用途には適していない。以下に代表的な例を示す。

【0133】塩化カルシウムの粉砕物(200MESH 通過品)100gに本発明の樹脂(A)を5g、10g、50gずつ添加し、それぞれ機械的に混合して吸湿剤1、2及び3を得た。塩化カルシウムの粉砕物(200MESH 通過品)100gに本発明の樹脂(B)を10g添加し、機械的に混合して吸湿剤4を得た。塩化カルシウムの粉砕物(200MESH 通過品)100gに樹脂(C)を50g添加し、機械的に混合して吸湿剤5を得た。塩化カルシウムの粉砕物(200MESH 通過品)単独を吸湿剤6とした。

【0134】上記調合で得られた吸湿剤50gそれぞれを恒温恒湿槽(温度30℃、湿度95%)内に放置し、吸湿後の重量測定、形態変化を観察した。その結果を表15に示す。

【0135】供試樹脂:

A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物(主鎖平均重合度;約20,000、架橋剤;N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度;約1/350)

B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物(モノマーモル比;50/50、主鎖平均重合度;約20,000、架橋剤;N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度;約1/350)

C) 市販の吸水性樹脂「ダイヤウェットS-II」

【0136】

【表15】

表 15

		吸 湿 剤					
		1	2	3	4	5	6
重 量 変 化	1日後	102	101	132	102	100	97
	2日後	132	134	146	132	131	128
	3日後	146	145	170	149	146	147
	4日後	165	165	190	169	168	169
	5日後	188	186	214	191	187	185
5日後吸湿倍率 (g/g)		3.7	3.7	4.1	3.8	3.7	3.7
吸湿後の性状		ゲル状流動性なし	ゲル状流動性なし	ゲル状流動性なし	ゲル状流動性なし	液状流動性あり	液状流動性あり

【0137】本発明の樹脂を添加することにより明らかに吸湿剤の流動性はなくなった。

【0138】使用例5

本発明の樹脂は、塩類を多く含む体液（尿・経血）に対しても吸水率がほとんど低下しないため、紙おむつ、ナプキン等の衛生用品に利用できる。従来市販の所謂吸水性樹脂に対し、本発明の樹脂を配合してなる紙おむつは尿の吸水容量が大きく、その結果、同量の尿を吸収するのに必要な樹脂の量を低減できるため、上記用途により適した体液吸収剤といえる。衛生用品の基本的な形は1. 液透過性表面シート、2. 吸収層（高分子吸収体、綿状パルプ等）、3. 通気性防水シートである。この中で本発明の樹脂は吸収層に使用される。この吸収層の形は数多くあるが代表的なものは不織布に樹脂を散布したもの、樹脂を不織布ではさんだものがあげられる。これらに近い形で吸収能の測定をした。吸水能の測定方法を以下に示す。

【0139】供試樹脂（A）、（B）、（C）及び（D）をそれぞれ0.4gを165×60mmのティッシュペーパーの上に均一に散布し、その上に更に1枚ティッシュペーパーをのせ、軽く押さえて水をスプレーする（スプレー量は適量とする）。約140℃に加熱したエンボスローラで押さえる。エンボスローラだけでは、乾燥が不十分なため80℃で2時間真空乾燥する。このシートを金網上に置き、液温を30℃にした人工尿に浸漬する。1時間後シートを金

網ごと取り出し、45°に傾け1分間水切り後重量を秤量する。それぞれの結果を表16に示した。

【0140】供試樹脂：

- A) ポリN-ビニルアセトアミド架橋化物（主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）
 B) ポリN-ビニルアセトアミド/アクリル酸ソーダ架橋化物（モノマーモル比；50/50、主鎖平均重合度；約20,000、架橋剤；N, N'-メチレンビスアクリルアミド、架橋密度；約1/350）
 C) 市販の吸水性樹脂「スミカゲルS-50」
 D) 市販の吸水性樹脂「ダイヤウェットS-II」

【0141】

【表16】

表 16

樹 脂	吸 水 量 g/シート
A	21
B	36
C	18
D	14

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁵

C09K 17/00

// A47K 11/06

識別記号

庁内整理番号

D 6742-4H

7014-2D

F I

技術表示箇所